

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 48 618.2
Anmeldetag: 18. Oktober 2002
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Hydrophobes Bindemittelgemisch mit
niedriger Wasseraufnahme
IPC: C 09 D, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Siegels

Hydrophobes Bindemittelgemisch mit niedriger Wasseraufnahme

Die Erfindung betrifft lösemittelfreie Bindemittelgemische, die sich zur Herstellung
5 von Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, insbesondere für Dickschichtanwendungen eignen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

10 Lösemittelfreie Beschichtungssysteme des Standes der Technik lassen sich grob in Zweikomponenten-Epoxidharz-(2K-EP)-Systeme und Zweikomponenten-Polyurethan-(2K-PUR)-Systeme einteilen.

15 Beschichtungen auf Basis von 2K-EP-Systemen verbinden eine gute mechanische Festigkeit mit einer hohen Beständigkeit gegen Lösemittel und Chemikalien. Zusätzlich zeichnen sie sich durch eine sehr gute Substrathaftung aus. Ein deutlicher Nachteil ist die schlechte Elastizität von 2K-EP-Beschichtungen, insbesondere bei tiefen Temperaturen (z.B. in Kunststoff-Handbuch, Bd. 7; Polyurethane, 2. Auflage, Hrsg. G. Oertel, Hanser Verlag, München, Wien 1983, S. 556-8). Diese Sprödigkeit führt 20 zu einer schlechten Rissüberbrückung durch die Beschichtung, so dass hier ein Angriff auf das Substrat erfolgen kann. Ein zusätzlicher Nachteil ist die sehr geringe Beständigkeit gegen organischen Säuren. Dies ist vor allem problematisch für Anwendungen im Lebensmittelbereich, da dort organische Säuren als Abfallprodukte freigesetzt werden.

25 Eine ausgewogene Kombination aus Härte und Elastizität ist dagegen die herausragende Eigenschaft der 2K-PUR-Beschichtungen und der größte Vorteil gegenüber 2K-EP-Beschichtungen. Außerdem ist bei ähnlichen Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeiten die Beständigkeit gegenüber organischen Säuren von 2K-PUR-Beschichtungen wesentlich besser als von 2K-EP-Beschichtungen.

Aus ökologischen Gründen sollten Beschichtungsmittel lösemittelfrei sein, vor allem bei Dickschichtanwendungen, wie zum Beispiel Bodenbeschichtungen. Dies bedeutet, dass die Viskosität der Bindemittelkomponente niedrig sein sollte.

5 Bei Dickschichtanwendungen auf Basis von 2K-PUR-Systemen besteht die Gefahr der Blasenbildung durch die CO₂-Bildung infolge der Wasser-Isocyanat Reaktion. Deswegen ist eine sehr niedrige Wasseraufnahme der Rohstoffe wichtig, damit solche Beschichtungen auch im feuchten Klima blasenfrei applizierbar sind. Die hydroxyfunktionelle Komponente ist im Allgemeinen hydrophiler als die Polyisocyanatkomponente. Daher ist es besonders wichtig hydrophobe hydroxyfunktionelle Komponenten einzusetzen.

Die hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente der 2K-PUR-Beschichtung kann auf verschiedene chemische Strukturtypen aufgebaut sein (z.B. Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Bd. 2; S. 205-209, H. Kittel, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig, 1998). Polyesterpolyole besitzen eine niedrige Viskosität und zeichnen sich durch eine relativ niedrige Wasseraufnahme aus. Jedoch ist die Verseifungsstabilität der Polyesterpolyole gering, was ihre Verwendungsmöglichkeit für den Korrosionsschutz metallischer Substrate sowie zum Beschichten mineralischer (alkalischer) Untergründe stark einschränkt. 2K-PUR-Beschichtungen auf Basis von Polyacrylatpolyolen zeichnen sich durch gute Resistenz gegenüber Verseifung aus. Von Nachteil ist aber hier das relativ hohe Viskositätsniveau. Polyetherpolyole hingegen weisen eine niedrige Viskosität und hohe Verseifungsstabilität auf, nachteilig ist aber die hohe Wasseraufnahme.

25 In der EP-A 0 580 054 werden hydroxyfunktionelle Polyester-Polyacrylat-Bindemittel beschrieben. Diese Produkte zeigen eine niedrige Viskosität und gute mechanische Festigkeit der hieraus hergestellten 2K-PUR-Beschichtungen. Die Verseifungsstabilität ist aber unzureichend und die Wasseraufnahme ist zu hoch für Dickschichtanwendungen im Bodenbeschichtungs- oder Korrosionsschutzbereich.

EP-A 0 825 210 beschreibt Polyetheracrylate. Obwohl verseifungsstabil und niedrigviskos, gilt auch für diese Produkte, dass die Wasseraufnahme zu hoch ist für Dickschichtanwendungen.

5 Eine ausreichende Hydrophobie lösemittelfreier Polyole wird im Stand der Technik oftmals durch Einsatz von Rizinusöl erreicht. Die damit hergestellten 2K-PUR-Beschichtungen sind aber für eine Anwendung in der Bodenbeschichtung zu weich (z.B. Saunders, Frisch; Polyurethanes, Chemistry and Technology, Teil 1 Chemistry Seite 48 bis 53, 314 und Teil 2 Technology, Kapitel X).

10

Aufgabe der vorliegende Erfindung bestand daher in der Bereitstellung eines lösemittelfreien, niedrigviskosen Bindemittelgemisches, welches sich zur Herstellung von Zweikomponenten-Systemen eignet, in Dickschichtanwendungen blasenfrei applizierbar ist und eine ausreichende Härte aufweist. Eine blasenfreie Applikation setzt eine niedrige Wasseraufnahme voraus, welche gleichzeitig eine ausreichende Topfzeit gewährleisten sollte. Die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Beschichtungen sollten des Weiteren über eine gute Elastizität, Chemikalien- und Säurebeständigkeit verfügen.

15

20 Diese Aufgabe konnte durch die Bereitstellung eines Bindemittelgemisches enthaltend ein hydrophobes Polyetherpolyacrylat auf Basis von nicht-hydroxyfunktionellen Acrylat- und Styrol-Monomeren gelöst werden.

25

Gegenstand der Erfindung sind lösemittelfreie Bindemittelgemische enthaltend ein hydrophobes Polyetherpolyacrylat (A), welches ein Reaktionsprodukt aus den Komponenten bestehend aus

(A1) einem Gemisch aus nicht-hydroxyfunktionellen Acrylat- und Styrol-Monomeren oder deren Copolymerisate,

30 (A2) hydroxyfunktionellen Polyethern (A2),

(A3) gegebenenfalls hydroxyfunktionelle Verbindungen mit einem Molekulargewicht M_w von 32 bis 1000, die von (A2) verschieden sind,

wobei das lösemittelfreie Bindemittelgemisch eine Wasseraufnahmefähigkeit von kleiner 8 %, bevorzugt kleiner 5 % (gemessen nach 21 Tagen und bei 23 °C) aufweist.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische neben dem hydrophoben Polyetherpolyacrylats (A) einen Fettalkohol (B), bevorzugt Rizinusöl.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, enthaltend das erfundungsgemäße Bindemittelgemisch und ein Polyisocyanat (C), wobei das NCO:OH-Äquivalentverhältnis zwischen 0,5:1 bis 2,0:1, bevorzugt 0,8:1 bis 1,5:1, liegt.

15 Geeignete Polyisocyanatkomponenten (C) sind organische Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 2 und einem Molekulargewicht von mindestens 140 g/mol. Gut geeignet sind vor allem (i) unmodifizierte organische Polyisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 300 g/mol, (ii) Lackpolyisocyanate eines Molekulargewichts im Bereich von 300 bis 1000 g/mol sowie (iii) Urethangruppen-aufweisende NCO-Prepolymere eines über 1000 g/mol liegenden Molekulargewichtes oder Gemische aus (i) bis (iii).
20

Beispiele für Polyisocyanate der Gruppe (i) sind 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Tri-methyl-1,6-diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4-(3)-isocyanatomethyl-cyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,12-Diisocyanato-dodecan, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Xylylendiisocyanat-Isomere, Triiso-cyanatononan (TIN), 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen Gemische mit 2,6-Diiso-cyanatotoluol mit bevorzugt, bezogen auf Gemische, bis zu 35 Gew.-% 2,6-Diiso-

cyanatotoluol, 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-, Diisocyanatodiphenylmethan oder technische Polyisocyanatgemische der Diphenylmethanreihe oder beliebige Gemische der genannten Isocyanate. Bevorzugt kommen dabei die Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe, besonders bevorzugt als Isomerengemische, zum Einsatz.

5

Polyisocyanate der Gruppe (ii) sind die an sich bekannten Lackpolyisocyanate. Unter dem Begriff "Lackpolyisocyanate" sind im Rahmen der Erfindung Verbindungen oder Gemische von Verbindungen zu verstehen, die durch an sich bekannte Oligomerisierungsreaktion von einfachen Diisocyanaten der unter (i) beispielhaft genannten Art erhalten werden. Geeignete Oligomerisierungsreaktionen sind z.B. die Carbodimidisierung, Dimerisierung, Trimersierung, Biuretisierung, Harnstoffbildung, Urethanisierung, Allophanatisierung und/oder Cyclisierung unter Ausbildung von Oxadiazinstrukturen. Oftmals laufen bei der "Oligomerisierung" mehrere der genannten Reaktionen gleichzeitig oder nacheinander ab.

15

Bevorzugt handelt es sich bei den "Lackpolyisocyanaten" (ii) um Biuretpolyisocyanate, Isocyanuratgruppen-aufweisende Polyisocyanate, Isocyanurat- und Uretdiongruppen-aufweisende Polyisocyanatgemische, Urethan- und/oder Allophanatgruppen-aufweisende Polyisocyanate oder um Isocyanurat- und Allophanatgruppen-aufweisende Polyisocyanatgemische auf Basis einfacher Diisocyanate.

20

Die Herstellung von derartigen Lackpolyisocyanaten ist bekannt und beispielweise in der DE-A 1 595 273, DE-A 3 700 209 und DE-A 3 900 053 oder in der EP-A-0 330 966, EP-A 0 259 233, EP-A-0 377 177, EP-A-0 496 208, EP-A-0 524 501 oder US-A 4 385 171 beschrieben.

25

Polyisocyanate der Gruppe (iii) sind die an sich bekannten Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere auf Basis von einfachen Diisocyanaten der oben beispielhaft genannten Art und/oder auf Basis von Lackpolyisocyanaten (ii) einerseits und organischen Polyhydroxyverbindungen eines über 300 g/mol liegenden Molekulargewichts andererseits. Während es sich bei den Urethangruppen-aufweisenden Lack-

30

polyisocyanaten der Gruppe (ii) um Derivate von niedermolekularen Polyolen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 300 g/mol handelt, geeignete Polyole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin oder Gemische dieser Alkohole, werden zur Herstellung der NCO-Prepolymeren der Gruppe 5 (iii) Polyhydroxylverbindungen eines über 300 g/mol, bevorzugt über 500 g/mol, besonders bevorzugt eines zwischen 500 und 8000 g/mol liegenden Molekulargewichts eingesetzt. Derartige Polyhydroxylverbindungen sind insbesondere solche, die pro Molekül 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 3 Hydroxylgruppen aufweisen und aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Ester-, Thioether-, Carbonat- und Polyacrylatpolyo-
len und Gemischen aus derartigen Polyolen ausgewählt sind.

Bei der Herstellung der NCO-Prepolymeren (iii) können die genannten höhermolekularen Polyole auch in Abmischungen mit den genannten niedermolekularen Polyolen zur Anwendung gelangen, so dass unmittelbar Gemische aus niedermolekularen, 15 Urethangruppen aufweisenden Lackpolyisocyanaten (ii) und höhermolekularen NCO-Prepolymeren (iii) resultieren, die ebenfalls als erfindungsgemäße Ausgangskomponente (C) geeignet sind.

Zur Herstellung der NCO-Prepolymeren (iii) oder deren Gemische mit den Lackpolyisocyanaten (ii) werden Diisocyanate (i) der oben beispielhaft genannten Art oder Lackpolyisocynate der unter (ii) beispielhaft genannten Art mit den höhermolekularen Hydroxylverbindungen oder deren Gemischen mit niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen der beispielhaft genannten Art unter Einhaltung eines NCO/OH Äquivalentverhältnisses von 1,1:1 bis 40:1, bevorzugt 2:1 bis 25:1 unter 20 Urethanbildung umgesetzt. Gegebenenfalls kann bei Verwendung eines Überschusses an destillierbarem Ausgangsdiisocyanat dieser im Anschluss an die Umsetzung destillativ entfernt werden, so dass monomerenfreie NCO-Prepolymere, d.h. Gemische aus Ausgangsdiisocyanaten (i) und echten NCO-Prepolymeren (iii) vorliegen, die ebenfalls als Komponente (A) eingesetzt werden können.

Die organische Polyetherpolyacrylat Komponente (A) weist einen Hydroxylgruppengehalt von 3,0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5,0 bis 9 Gew.-% und eine Viskosität bei 23°C von 200 bis 3000 mPa.s, bevorzugt von 400 bis 2800 mPa.s auf.

5 Die Komponente (A) wird hergestellt durch radikalische Polymerisation von

(A1) 10 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-Teile eines Gemischs aus nicht-hydroxyfunktionellen Acrylat- und Styrol-Monomeren oder deren Copolymerisate, wobei der Anteil von Styrol als Monomer 10 bis 80 %, bevorzugt 20 bis 50 %, bezogen auf der Komponente (A1), beträgt,

(A2) 15 bis 90 Gew.-Teile, bevorzugt 20 bis 85 Gew.-Teile ein oder mehrere hydroxyfunktionelle Polyether mit einer OH-Funktionalität größer gleich 2 und

15 (A3) 0 bis 50 Gew.-Teile hydroxyfunktioneller Verbindungen mit einem Molekulargewicht M_w von 32 bis 1000, die von (A2) verschieden sind, wobei in der Mischung aus (A2) und (A3) mindesten 30 Gew.- Teile (A2) sind,

in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren (D) sowie gegebenenfalls weiteren

20 Hilfs- und Zusatzstoffen.

Nach der Polymerisation werden 0 bis 80 Gew.-Teile, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-Teile Fettalkohole (B), bevorzugt Rizinusöl, zugegeben.

25 Bei den Monomeren (A1) handelt es sich um einfach ungesättigte Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 50 bis 400 g/mol, bevorzugt von 80 bis 220 g/mol. Zu den nicht-hydroxyfunktionellen Acrylaten gehören beispielsweise Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylester oder -cycloalkylester mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Alkyl-, Cycloalkylrest wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, t-Butyl-, die isomeren Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylester der genannten Säuren, Acetoacetoxy-

ethylmethacrylat, Acrylsäurenitril oder Methacrylsäurenitril. Anstelle von Styrol kann auch Vinyltoluol eingesetzt werden. Es können auch Mischungen der Monomeren verwendet werden. Bevorzugte Monomere (A1) sind Styrol, Methylmethacrylat und Butylacrylat.

5

Als hydroxyfunktionelle Komponenten (A2) eignen sich Ethergruppen-haltige ein- oder mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs von 108 bis 2000 g/mol, bevorzugt von 192 bis 1100 g/mol oder deren Gemische. Bevorzugt sind Polyetherpolyole mit 2 oder mehr Hydroxygruppen pro Molekül, wie sie z.B. durch Addition cyclischer Ether, wie Propylenoxid, Styroloxid, Butylenoxid oder Tetrahydrofuran an Startermoleküle wie Wasser, Ethergruppen-freie, mehrwertige Alkohole, Aminoalkohole oder Amine in an sich bekannter Weise zugänglich sind. Besonders bevorzugt sind Polyether, die zu mindestens 50 %, bevorzugt zu mindestens 90 %, bezogen auf die Summe ihrer Wiederholungseinheiten, aus Wiederholungseinheiten der Struktur $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ aufgebaut sind.

10

Als Startermoleküle hierfür sind mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Ethylen glykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, 1,3, -1,4 und -2,3, Pentandiol-1,5,3-Methylpentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, 2-Methylpropandiol-1,3, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,3, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, höhermolekulare α,ω -Alkandiole mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cyclohexandimethanol, Cyclohexandiole, Glycerin, Trimethylolpropan, Butandiol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Bis(trimethylolpropan), Pentaerythrit, Mannit oder Methylglykosid geeignet. Bevorzugt sind die tri- oder höherfunktionelle Starter wie z.B. Trimethylolpropan, Glycerin, Hexantriol, Pentaerythrit, 2-Aminoethanol, Ethylenediamin mit Ether auf Basis Propylenoxid oder Tetrahydrofuran.

15

Geeignete Aminoalkohole sind z.B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)-ethanol, Diethanolamin, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, Diisopropanolamin, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol oder deren Gemische.

20

25

30

Geeignete mehrwertige Amine sind insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische Amine, wie z.B. Ethylen diamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,3-Diamino-2-2-dimethylpropan, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, Hexamethylendiamin, 1,12-Dodecandiamin oder deren Mischungen.

5

Neben den beschriebenen zwei- oder höherfunktionellen Polyetherpolyolen können gegebenenfalls auch Monohydroxypolyether allein oder im Gemisch mit höherfunktionellen Polyetherpolyolen eingesetzt werden. Monohydroxypolyether können analog den oben genannten Polyetherpolyolen durch Addition der oben genannten cyclischen Ether an Monoalkohole, insbesondere lineare oder verzweigte aliphatische oder cycloaliphatische Monohydroxyalkane, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol oder Stearylalkohol oder sekundäre aliphatische oder cycloaliphatische Monoamine, wie z.B. Dimethylamin, Diethylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, N-Methylstearylamin, Piperidin oder Morpholin erhalten werden. Bevorzugt werden aber höherfunktionelle Polyetherpolyole, insbesondere solche mit 2 oder 3 Hydroxygruppen pro Polyethermolekül, eingesetzt.

15

Es ist ebenfalls möglich zur Herstellung der Komponente (A) Hydroxyverbindungen des Molgewichts 32 bis 1000 g/mol mit einem Funktionalität von mindestens 2 als Komponente (A3) einzusetzen. Eingesetzt werden dabei niedermolekulare Hydroxyverbindungen des Molekulargewichts 32 bis 350 g/mol, wie z.B. 1,2, -1,3, -1,4 und -2,3, Pentandiol-1,5, 3-Methylpentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2-Methylpropandiol-1,3, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Octandiol-1,8, höhermolekulare α,ω -Alkandiole mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cyclohexandimethanol, Cyclohexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Bis(trimethylolpropan), Pentaerythrit, Mannit oder Methylglykosid. Die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Hydroxypolyester, Hydroxypolyesteramide, Hydroxypolycarbonate oder

20

25

30

Hydroxypolyacetale bis zu einem Molekulargewicht von 1000 g/mol können ebenfalls eingesetzt werden.

Geeignete Fettalkohole (B) sind Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. Die Hydroxylgruppen können mit gesättigten, ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten Alkylresten mit mehr als 8, insbesondere mehr als 12 C-Atomen verbunden sein. Sie können weitere Gruppen enthalten wie z.B. Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Harnstoff-, und Urethan-Gruppen. Konkrete Beispiele sind Rizinusöl, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol, Erucylalkohol, Linoleyalkohol, Linolenylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol oder Dimerdiol (=Hydrierungsprodukt des Dimerfettsäuremethylesters), bevorzugt ist Rizinusöl.

Bei der Herstellung der Polyetherpolyacrylat-Komponente (A), enthaltend im erfundungsgemäßen Bindemittelgemisch, beträgt das Gewichtsverhältnis der Komponente (A1) zur Summe Komponente (A2 und A3) 10:90 bis 50:50, bevorzugt 15:85 bis 40:60 wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente (A2) zu der Komponente (A3) zwischen 30:70 und 100:0 liegt, und das Gewichtsverhältnis der Summe der Komponenten (A1),(A2) und (A3) zur Komponente (B) 100:0 bis 20:80, bevorzugt 100:0 bis 40:60.

Die Herstellung des Polyetherpolyacrylates (A) erfolgt durch eine an sich bekannte, beispielsweise in der EP-A-580 054 beschriebene radikalische Polymerisation im Zulaufverfahren. Im Allgemeinen werden mindestens 50 Gew.-% der Komponente (A2), bevorzugt 100 Gew.-%, im Polymerisationsgefäß vorgelegt und auf Reaktionstemperatur, die bei 80 bis 220°C liegt, aufgeheizt. Anschließend werden die Monomermisschung (A1), gegebenenfalls Anteile der Komponenten (A2) und (A3) und ein Polymerisationsinitiator (D) zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird bis zur Beendigung der Umsetzung bei einer Temperatur, die 0 bis 80°C, bevorzugt 0 bis 50°C unter der ursprünglichen Reaktionstemperatur liegt, nachgerührt. Komponente (B) wird erst nach beendeter Polymerisation zugegeben.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsge-
mäßen Bindemittelgemisches, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A2) 5
vorgelegt und aufgeheizt wird und anschließend die Monomermischung (A1), gege-
benenfalls mit Anteilen der Komponenten (A2) und (A3) und ein Polymerisations-
initiator (D) zudosiert und polymerisiert werden. Bevorzugt wird anschließend der
Fettalkohol (B) zugegeben.

Als Polymerisationsinitiatoren (D) sind z.B. Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid,
10 Dilaurylperoxid, Dicumylperoxid, Didecanoyleperoxid, tert-Butylperoxy-2-ethyl-
hexanoat, tert-Butylperpivalat oder Butylperoxybenzoat sowie Azoverbindungen,
z.B. 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis-(isobutyronitril), 2,2'-
Azobia(2,3-dimethylbutyronitril), 1,1'-Azobis-(1-cyclohexannitril) geeignet. Auch
andere technisch verfügbare Radikal-Initiatoren können eingesetzt werden. Bevor-
15 zugt sind die Peroxide, besonders bevorzugt sind Dicumylperoxid und Di-tert-butyl-
peroxid.

Gegebenenfalls ist es erforderlich durch nachträgliche Zugabe von geringen Initiator-
20 tormengen eine Nachaktivierung vorzunehmen, um den vollständigen Monome-
renumsatz zu erreichen. Falls in Ausnahmefällen ein zu geringer Umsatz nach Ab-
bruch der Reaktion festgestellt wird und noch größere Mengen an Ausgangsverbin-
dungen im Reaktionsgemisch enthalten sind, können diese entweder durch Destilla-
tion entfernt oder durch erneute Nachaktivierung mit Initiator unter gleichzeitigem
Erhitzen auf Reaktionstemperatur zur Umsetzung gebracht werden.

Bei der Herstellung des Polyetherpolyacrylates (A) können gegebenenfalls Hilfs- und
Zusatzstoffe mitverwendet werden, wie molekulargewichtsregelnde Substanzen, z.B.
n-Dodecylmercaptan, tert-Dodecylmercaptan oder dergleichen, die in der EP-A 471
258 (Seite 5, Zeile 24-36) beschriebenen α -Olefine mit niedriger Polymerisations-
30 tendenz sowie die in der EP-A 597 747 (Seite 1, Zeile 40-58m Seite 3 Zeile 1 –11)
beschriebenen, derivatisierten Diene eingesetzt werden. Diese Verbindungen werden

in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A), eingesetzt.

Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen lösemittelfreien Bindemittelgemischen die an sich in der Lacktechnologie bekannten Antioxidantien und/oder Lichtschutzmittel als Stabilisatoren zugesetzt werden, um Licht- und Wetterstabilität der Polyetherpolyacrylate (A) weiter zu verbessern. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelgemische aber frei von Stabilisatoren eingesetzt.

10 Geeignete Antioxidantien sind z.B. sterisch gehinderte Phenole wie 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol (BHT) oder andere substituierte Phenole (Irganox[®]-Reihe, Ciba Geigy, Basel), Thioether (z.B. Irganox[®] PS, Ciba Geigy, Basel) oder Phosphite (z.B. Irgaphos[®], Ciba Geigy, Basel).

15 Geeignete Lichtschutzmittel sind z.B. "HALS"-Amine (Hindered Amine Light Stabilizers) wie z.B. Tinuvin[®] 622D oder Tinuvin[®] 765 (Ciba Geigy, Basel) sowie substituierte Benzotriazole wie z.B. Tinuvin[®] 234, Tinuvin[®] 327 oder Tinuvin[®] 571 (Ciba Geigy, Basel).

20 Zur Herstellung der Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische, werden die Komponenten (A) und (C) miteinander in solchen Mengenverhältnissen vermischt, dass das NCO:OH-Äquivalentverhältnis von 0,5:1 bis 2,0:1, bevorzugt 0,8:1 bis 1,5:1 entspricht. Während oder nach dieser Vermischung der Einzelkomponenten können gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Beschichtungsmitteltechnologie zugemischt werden. Hierzu gehören beispielsweise Verlaufsmittel, viskositätskontrollierende Zusätze, Pigmente, Füllstoffe, Mattierungsmittel, UV-Stabilisatoren und Antioxidantien sowie Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion.

30 Die Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische werden zur Herstellung lösemittelfreier Zweikomponenten-Polyurethan-Beschich-

tungen verwendet. Diese Beschichtungen weisen eine Shore D Härte von mindestens 50 (DIN 53505) auf.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind ebenfalls lösemittelfreie Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische.

10 Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische zur Herstellung von Beschichtungen zum Schutz metallischer Substrate gegen mechanische Beschädigung und Korrosion sowie zum Schutz mineralischer Untergründe, wie z.B. Beton, gegen Umwelteinflüsse und mechanische Beschädigung. Die Schichtdicke liegt im Bereich von 0,5 bis 10 mm, bevorzugt von 0,7 bis 6 mm.

15 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfahrung sind Substrate, beschichtet mit Beschichtungsmitteln, enthaltend die erfindungsgemäßen lösemittelfreien Bindemittelgemische.

Beispiele

Eingesetzte Komponenten:

5 Desmodur® VL: Polyisocyanat auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO Gehalt von 31,5 %, einer Viskosität bei 23°C von 90 mPa.s, Bayer AG, Leverkusen

10 Desmophen® 550U: Verzweigter Polyether auf Basis Propylenoxid mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 437 g/mol, einer Viskosität bei 23°C von 55 mPa.s und einem OH-Gehalt 11,7 %, Bayer AG, Leverkusen

Beispiele 1 bis 6:

15 *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Polyetherpolyacrylate:*

Teil 1:

Desmophen® 550U 56,2 (g)

20 **Teil 2:**

Methylmethacrylat 7,5 (g)

Styrol 7,5 (g)

Butylacrylat 1,9 (g)

25 **Teil 3:**

Di-tert-butylperoxid 1,9 (g)

Teil 4:

Rizinusöl 25 (g)

Die Komponenten aus Teil 1 werden in einem Reaktionsgefäß unter Röhren auf 165°C erhitzt. Innerhalb von 3 Stunden wird Teil 2 und parallel dazu innerhalb von 3,5 Stunden Teil 3 kontinuierlich zudosiert. Nach 3 Stunden wird die Zugabe von Teil 3 unterbrochen und auf 140°C abgekühlt. Nachdem die Temperatur auf 140°C abgekühlt ist wird den Rest Teil 3 weiter zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden bei 140°C wird das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt und gegebenenfalls Teil 4 zugemischt.

10 Die Zusammensetzung der Produkte sowie der OH-Gehalt, Viskosität und Wasseraufnahme sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Kennzahlen Polyetherpolyacrylate

Beispiel (erfindungsgemäß)	1	2	3	4	5	6	(Vergleich) 7
Desmophen® 550U (g)	75	70,00	60	56,25	37,5	18,75	75
Styrol (g)	10	9,00	8,00	7,5	5	2,5	10
Methylmethacrylat (g)	10	9,00	8,00	7,5	5	2,5	---
Hydroxyethylmethacrylat (g)	---	---	---	---	---	---	10
Butylacrylat (g)	2,5	2,25	2,00	1,875	1,25	0,625	---
Hydroxyethylacrylat (g)	---	---	---	---	---	---	2,5
Di-tert-butylperoxid (g)	2,5	2,25	2,00	1,875	1,25	0,625	2,5
Rizinusöl (g)	0	0	0	25	50	75	0
Kennzahlen							
Viskosität, 23°C, mPa.s	2600	2190	1815	1515	1086	872	5880
OH-Gehalt (%)	8,7	8,4	8,0	7,8	6,9	5,9	10,8
Wasseraufnahme n.21T. 23°C (%) ^a	7,7	6,9	5,8	4,1	2,3	1,1	10,6

⁵ ^a Wasseraufnahme: Die Wasseraufnahme wurde bestimmt als die Gewichtszunahme nach Konditionierung. 10 g Polyol wurde bei 100°C während 24 Stunden getrocknet und gewogen. Die Probe Polyol wurde anschließend konditioniert über Wasser in einem Exsikkator bei 23°C für 21 Tagen und nachher noch mal gewogen. Die Wasseraufnahme wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Wasseraufnahme} = \frac{\text{Gewichtszunahme}}{\text{Anfangsgewicht}} * 100 \quad (\%)$$

¹⁰

Beispiel 10 bis 18

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Bindemittelgemische und deren Verwendung:

¹⁵

Das Polyisocyanat und das Polyetherpolyacrylat werden gegebenenfalls mit Katalysator und Additiven versetzt und homogen vermischt. Das Bindemittelgemisch wird dann auf das Prüfsubstrat appliziert. Die Zusammensetzung und die Shore-D-Endhärte werden in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Zusammenstellung und Shore-D-Endhärte der Bindemittelgemische

Beispiel	10	11	12	13	14	15	16*
Beispiel 1	100						
Beispiel 2		100					
Beispiel 3			100				
Beispiel 4				100			
Beispiel 5					100		
Beispiel 6						100	
Beispiel 7							100
Desmodur® VL ^c	71,6	69,2	67,5	64,2	56,8	48,6	88,9
NCO:OH-Äq.-Verhältnis	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1
Verarbeitungszeit ^a (min)	60	60	60	60	60	60	30
Shore D-Härte nach DIN 53505	75	75	75	75	65	50	75

*): Vergleichsbeispiel

5 ^a): Zeit in welcher das Bindemittelgemisch manuell verarbeitbar ist, ohne Fäden zu ziehen

10 Die erfindungsgemäßen Beispiele (1-6) verfügen über eine niedrige Wasseraufnahme in Kombination mit einer niedrigen Viskosität und zeigen gleichzeitig eine hohe Härte in der Beschichtung. Beispiel 7 weist eine hohe Wasseraufnahme und Viskosität auf. Bei der Zugabe von Rizinusöl wird die Mischung aus Beispiel 7 trübe.

Patentansprüche

1. Lösemittelfreie Bindemittelgemische enthaltend ein hydrophobes Polyetherpolyacrylat (A), welches ein Reaktionsprodukt aus den Komponenten bestehend aus

5
10
15
20
25
30

- (A1) einem Gemisch aus nicht-hydroxyfunktionellen Acrylat- und Styrol-Monomeren oder deren Copolymerisate,
- (A2) hydroxyfunktionellen Polyethern (A2),
- (A3) gegebenenfalls hydroxyfunktionelle Verbindungen mit einem Molekulargewicht M_n von 32 bis 1000, die von (A2) verschieden sind,

wobei das lösemittelfreie Bindemittelgemisch eine Wasseraufnahmefähigkeit von kleiner 8 % (gemessen nach 21 Tagen und bei 23 °C) aufweist.

- 2. Lösemittelfreie Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasseraufnahmefähigkeit kleiner 5 % ist.
- 3. Lösemittelfreie Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese neben dem hydrophoben Polyetherpolyacrylat (A) einen Fettalkohol (B) enthalten.
- 4. Lösemittelfreie Bindemittelgemische gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Fettalkohol (B) Rizinusöl ist.
- 5. Lösemittelfreie Bindemittelgemische gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Bindemittelgemische 200 bis 3000 mPa.s (bei 23°C) beträgt und der OH-Gehalt zwischen 3 bis 10 Gew.-% liegt.

6. Lösemittelfreie Bindemittelgemische gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A2) Polyetherpolyole mit 2 oder mehr Hydroxygruppen pro Molekül sind.
- 5 7. Lösemittelfreie Bindemittelgemische gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A2) Polyether sind, die zu mindestens 50 %, bezogen auf die Summe ihrer Wiederholungseinheiten, aus Wiederholungseinheiten der Struktur -CH(CH₃)CH₂O- aufgebaut sind.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung der lösemittelfreien Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A2) vorgelegt und aufgeheizt wird und anschließend die Monomermischung (A1), gegebenenfalls mit Anteilen der Komponenten (A2) und (A3) und ein Polymerisationsinitiator (D) zudosiert und polymerisiert werden.
- 15 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Polymerisation der Fettalkohol (B) zugegeben wird.
- 20 10. Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, enthaltend Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1 und ein Polyisocyanat (C), wobei das NCO:OH-Äquivalentverhältnis zwischen 0,5:1 bis 2,0:1 liegt.
- 25 11. Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungen enthaltend Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1.
- 30 12. Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungen gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen eine Shore D-Härte von mindestens 50 (DIN 53505) aufweisen.

13. Verwendung der lösemittelfreien Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungen zum Schutz metallischer Substrate oder mineralischer Untergründe.
- 5 14. Substrate, beschichtet mit Beschichtungsmittel, enthaltend lösemittelfreie Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1.

Hydrophobes Bindemittelgemisch mit niedriger Wasseraufnahme

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft lösemittelfreie Bindemittelgemische, die sich zur Herstellung von Zweikomponenten-Beschichtungsmitteln, insbesondere für Dickschichtanwendungen eignen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.